Über Rutinsäure und Quercitrin.

Von Dr. H. Hlasiwetz.

(Vorgelegt in der Sitzung vom 5. Juli 1855.)

Vor einiger Zeit haben Rochleder und ich eine Notiz über das Vorkommen der Rutinsäure in den Blüthenknospen von *Capparis spinosa* veröffentlicht [1]. Seitdem hat Stein denselben Körper auch in einem Farbmateriale aus China aufgefunden [2], welches man unter dem Namen „chinesische Gelbbeeren" in den Handel bringt, und welches derselbe als von einer strauchartigen *Papilionacee* abstammend, erklärt.

Wenn man die Eigenschaften dieser Säure mit denen vergleicht, die in einer sehr sorgfältigen Untersuchung Rigaud von dem Quercitrin [3]) oder der Quercitronsäure angegeben hat, so ist man überrascht, zu finden, dass sie vollständig dieselben sind, und was die analytischen Resultate angeht, so zeigt ein einfacher Vergleich, dass es sich, sofern sie differiren, nur um eine Differenz im Wassergehalte handelt.

Aus diesem Vergleiche drängt sich mir die Überzeugung auf, dass diese Körper geradezu identisch sind, und ich erlaube mir daher die Mittheilungen der verschiedenen Beobachter neben einander zu setzen, um diese Beurtheilung zu erleichtern.

Quercitrin nach Chevreul, Bolley [4]) und Rigaud.	Rutinsäure nach Weiss [5]), Bornträger [6]), R. und Hl. und Stein.
Schwefel- bis chromgelber Körper, mikroskopische Krystalle	Verfilzte kleine Nadeln mit einem Stich ins Schwefelgelbe,

[1]) Sitzungsberichte der k. Akademie der Wissensch. zu Wien, Jännerheft 1852.

[2]) Programm der polytechnischen Schule zu Dresden, März 1853, und pharm. Centralblatt 1853, S. 193.

[3]) Annal. d. Ch. Bd. 90, S. 283.

[4]) Annal. d. Ch. Bd. 37, S. 101.

[5]) Pharm. Centralblatt 1842, S. 903.

[6]) Ann. d. Ch. Bd. 53, S. 385.

des gradrhombischen Systems. (R.)

wenn sie aus Wasser krystallisirt erhalten wurden; aus Alkohol etwas grössere Krystalle von blassschwefelgelber Farbe. Diese Farbe ist der Substanz eigenthümlich. (R. u. Hl.)

Die Farbe ist im getrockneten Zustande blassgelb mit einer geringen Beimischung von Grün; unter dem Mikroskop bestehen die, aus kochend gesättigter wässriger Lösung sich abscheidenden Theilchen aus sehr feinen vierseitigen Prismen, deren Endflächen man nicht zu erkennen im Stande war. (Stein.)

Krystallinisches blassgrünliches Pulver; es besteht aus concentrischen vereinigten Prismen, die verfilzt zu sein scheinen, und mit sehr spitz aufgesetzten Endflächen versehen sind. Diese Farbe ist ihm offenbar eigenthümlich. (B.)

In 400 Theilen siedendem Wasser löslich. (Bolley.)

In 425 Theilen siedendem Wasser löslich. (Rigaud.)

Fast unlöslich in kaltem Wasser.

In kaltem Wasser sehr wenig löslich; selbst siedendes löst nur sehr wenig davon auf; beim Abkühlen fällt das Gelöste beinahe gänzlich nieder. (R. u. Hl.)

In allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, Wasser . . . . etc. wenig oder kaum löslich. (Stein.)

In kaltem Wasser sehr wenig löslich, löslicher in heissem. (B.)

Löslich in 4 — 5 Theilen Alkohol. (Bolley.)

Am löslichsten in kochendem Alkohol von 80 %. (St.)

Alkohol löst mehr davon als Wasser; die heiss gesättigte Lösung bleibt nach dem Erkalten

	klar, die Substanz krystallisirt erst nach dem Verdunsten des Alkohols heraus.
Wenig löslich in Äther. (R.)	In Äther, selbst in siedendem unlöslich. (B.) Äther löst geringe Mengen dieses Körpers. (R. u. Hl.) In Äther wenig oder kaum löslich. (St.)
Bei erhöhter Temperatur löslich in Essigsäure. (R.)	In heisser Essigsäure in grosser Menge löslich; beim Erkalten fällt nur ein Theil des Gelösten nieder, der übrige Theil scheidet sich aus, wenn die Essigsäure verdunstet. (R. u. Hl.) Die Löslichkeit wird auffallend vergrössert durch Essigsäure. (Stein.)
Sehr leicht löslich in verdünntem Ammoniak und Natronlauge; die Lösung in Ammoniak färbt sich an der Luft dunkler und nimmt zuletzt eine dunkelbraune Farbe an. (R.)	In alkalischen Flüssigkeiten, Kali, Natron, Ammoniak, Kalk oder Barytwasser mit Leichtigkeit löslich. An der Luft stehen gelassen absorbiren diese Lösungen Sauerstoff, und nehmen eine dunkelbraune Farbe an. (R. u. Hl., B. u. St.)
Die wässrige und alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung ohne Niederschlag, welche bis zur 4—5000fachen Verdünnung noch bemerkbar ist. (R.)	Eisenchlorid bringt in geringen Mengen nur gelblichgrüne Färbung ohne Niederschlag hervor; ähnlich wirkt schwefelsaures Eisenoxydul. (Stein.) Eine Lösung der Substanz in Wasser wird von Eisenchlorid intensiv grün gefärbt. (R. u. Hl.)
Concentrirte Salpetersäure zersetzt das Quercitrin unter heftiger Gasentwicklung von Stickoxyd und Kohlensäure und Bildung von Oxal-	Salpetersäure färbt den Körper in der Kälte gelb, beim Erhitzen löst er sich mit rother Farbe unter Gasentwickelung auf.

25*

säure. Nach stattgefundener Einwirkung ist die Flüssigkeit klar und hat eine rothbraune Farbe. (R.)

Wird Quercitrin mit einer, zur Auflösung hinlänglichen Quantität Wasser versetzt und zum Sieden erhitzt, so scheidet sich auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure nach kurzer Zeit ein Körper von viel lebhafter gelber Farbe in Flocken ab, die bei näherer Beobachtung aus feinen, kleinen verfilzten Nadeln bestehen. (Quercitrin Rigaud's.)

Wasser, dem etwas Kali oder Natron zugesetzt wurde, löst das Quercitrin mit Leichtigkeit auf, und zwar mit goldgelber Farbe.

Auf Zusatz von Säure scheidet es sich in Flocken wieder ab, indem die Farbe hierbei verschwindet. (R.)

Die von dem Quercitrin abfiltrirte Flüssigkeit gibt nach dem Neutralisiren mit kohlensaurem Baryt . . . . eingedampft, einen süssen Syrup, der die Eigenschaften eines Zuckers hat. (R.)

Er kann aus dieser Lösung nicht mehr unverändert erhalten werden. (R. u. Hl.)

Salpetersäure färbt ihn goldgelb, dann dunkeloliven, endlich röthlichbraun.

Die abgedampfte Flüssigkeit lieferte Krystalle von Pikrinsäure und Oxalsäure. (Stein.)

Mit mässig concentrirter Mineralsäure übergossen, färbt sich der Körper augenblicklich citrongelb und löst sich beim Erhitzen mit derselben Farbe. Es scheiden sich dann citrongelbe Flocken aus, die unter dem Mikroskop als sternförmig gruppirte Prismen erscheinen.

Löst man die durch Säure erhaltenen dunkelgelben Krystalle in Ammoniakflüssigkeit und scheidet durch eine verdünnte Säure die Substanz wieder ab, so erscheint sie wieder mit ihren ursprünglichen Eigenschaften, die sie vor der Behandlung mit Säuren besessen hatte.

Dieses Gelbwerden scheint auf einer Wasserentziehung zu beruhen. (R. u. Hl.)

Der Caramelgeruch, welchen der Stoff beim Erhitzen verbreitet, deutet an, dass dieser Körper eine Zuckerverbindung sei. (Stein.)

Nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erfolgt auf

Das Quercitrin schmilzt bei der trockenen Destillation, wird dunkel gefärbt und grösstentheils zerstört. Im Rückstande bleibt eine lockere Kohle, während man in der Vorlage eine geringe Menge eines, von den gewöhnlichen Producten der trockenen Destillation, wie brenzliche Öle, begleitetes Sublimat erhält. (R.) (Chevreul.)

Zusatz von Ätznatron und Kupferoxydlösung eine Zuckerreaction. (Stein.)

Trocken erhitzt, erhöht sich die gelbe Farbe, indem sie zuerst eine Beimischung von Braun erhält. — — — Findet das Erhitzen in einer Proberöhre Statt, so entwickeln sich gelbe Dämpfe und es bildet sich ein Sublimat, bestehend aus einer dicklichen Flüssigkeit, untermischt mit gelblichen Körnchen. (Stein.)

Wird die Temperatur über den Schmelzpunkt erhöht, so tritt Zersetzung ein, die geschmolzene Masse wird braun, bläht sich auf, und es bleibt eine voluminöse Kohle, während eine geringe Menge flüchtiger Producte überdestillirt.

Wie man sieht, sind diese Angaben so übereinstimmend, dass es nur noch des Beweises der Gleichheit der Zusammensetzung bedarf, um die Identität festzustellen.

Rigaud's Formel $C_{36}H_{19}O_{21}$ ist durch die quantitative Bestimmung des Zuckers so festgestellt, dass sie unumstösslich erscheint.

Theorie und Versuch verhalten sich wie folgt:

	berechnet	gefunden im Mittel
C_{36}	53·59	53·39
H_{19}	4·71	5·05
O_{21}	41·70	41·56

Dagegen liessen sich Bolley's Analysen desselben Körpers mit dieser Formel nicht vereinen. Die Rutinsäure hatte den Analytikern ergeben:

	Bornträger		R. u. Hl.	Stein		
C	50·34	50·27	50·15	50·94	50·92	50·66
H	5·55	5·54	5·70	5·59	5·52	5·51
O	44·11	44·19	44·15	43·46	43·54	43·81

und darauf hat zuerst Bornträger $C_{12}H_8O_8$ berechnet.

(Bolley nahm für Quercitrin $C_{16}H_9O_{10}$ an, wofür sich fast eben so gut $C_{16}H_{10}O_{10}$ setzen lässt. Es verhält sich aber 12 : 8 wie 16 : 10·06.)

Mehrere Angaben weisen darauf hin, dass dieser Körper mit ungleichen Mengen Wassers erhalten werden kann, worüber schon Bornträger bemerkt:

„Die Langsamkeit, womit sich die Rutinsäure aus ihren Lösungen „wieder absetzt, beruht vielleicht darauf, dass die Substanz in „ihren Auflösungen eine andere Zusammensetzung hat, als in „ihrem krystallisirten Zustande. Vielleicht enthält sie im letzteren „1 Atom Wasser mehr, welches sich bei der Einwirkung des „heissen Lösungsmittels von ihr trennt, aber nachher bei der „Krystallisation ganz allmählich wieder von ihr aufgenommen „wird."

Dazu fand Stein für die aus Essigsäure krystallisirte Substanz:

C 53·69
H 4·90
O 41·41,

was mit Rigaud's Zahlen vollständig übereinstimmt.

Die wasserhaltige Substanz ist dann: $= C_{36}H_{19}O_{21} + 3HO$

	berechnet		gefunden im Mittel aller Analysen
C_{36}	216	50·23	50·54
H_{22}	22	5·34	5·57
O_{24}	192	44·43	43·89
	430	100·00	100·00

Rochleder und ich haben ferner eine Bleiverbindung untersucht, deren empyrischen Ausdruck wir damals nach der

angenommenen Formel für die Rutinsäure deuteten. Auf die Formel des Quercitrins bezogen, stimmen die gefundenen Procente beinahe noch besser:

	berechnet		gefunden
C_{36}	216	28·93	28·75
H_{20}	20	2·67	3·09
O_{22}	176	23·60	23·54
PbO_3	334·5	44·80	44·62
	746·5	100·00	100·00

$$= C_{36}H_{19}O_{21} + 3PbO + HO$$

Schliesslich sei noch auf die Ähnlichkeit einiger Reactionen des Quercitrins, von Rigaud und des Rhamno xanthins, das kürzlich Prof. Buchner beschrieb [1]), aufmerksam gemacht. Die beiden Körper haben ihre äusseren Eigenschaften, ihre Unlöslichkeit in Wasser, Leichtlöslichkeit in Äther, die Löslichkeit und Färbung mit Ammoniak, die Geschmacklosigkeit und vielleicht auch das Verhalten beim Erhitzen gemein. Die Angaben über die Färbung mit Schwefelsäure, mit Eisenchlorid, und die Löslichkeit in Äther und Essigsäure sind nicht von beiden der genannten Stoffe bekannt, auch fehlte es Buchner an Material um sein Rhamno xanthin analysiren zu können. Auf Rhamno xanthin passt ferner grösstentheils die Beschreibung der Euxanthinsäure oder Purreesäure nach Erdmann und Stenhouse, und das Sublimat, dessen Buchner gedenkt, könnte vielleicht Purrenon sein. Es wäre gewiss von sehr grossem Interesse, diese Daten vervollständigt zu sehen.

---

[1]) Annal. d. Ch. u. Ph. Bd. 87, S. 218.